

P8454d18
006S REC & S 019104 b6a USA

DECLARATION

I, Kenji KABUKI, c/o the Inoue & Associates of 3rd Floor,
Akasaka Habitation Building, 3-5, Akasaka 1-chome, Minato-ku,
Tokyo, Japan do solemnly and sincerely declare that I am
conversant with the Japanese and English languages and that I
have executed with the best of my ability this translation
into English of the PCT Request and specification of interna-
tional application No. PCT/JP99/01477, and believe that the
translation is true and correct.

I hereby declare that all statements made herein of my
own knowledge are true and that all statements made on infor-
mation and belief are believed to be true; and further that
these statements were made with the knowledge that willful
false statements and the like so made are punishable by fine
or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of
the United States Code and that such willful false statements
may jeopardize the validity of the application or any patent
issued thereon.

September 21, 2000

(Date)

Kenji Kabuki

Kenji Kabuki

9/647489

422 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2000

PCT/JP99/01477

JU

14.04.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 APR 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

09 / 647489

出願年月日

Date of Application:

1998年 4月30日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第134300号

出願人

Applicant(s):

斎藤 秀俊
旭化成工業株式会社

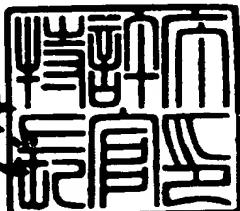
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3022691

【書類名】 特許願
【整理番号】 10P463
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成10年 4月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C30B 25/02
【発明の名称】 金属酸化物単結晶の製造方法及び結晶構造体
【請求項の数】 12
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県長岡市深沢町1769番地1
【氏名】 斎藤 秀俊
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県長岡市三ツ郷屋1-11-21
【氏名】 佐藤 実
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県長岡市深沢町1993-1
【氏名】 田中 敦雄
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県三島郡越路町来迎寺甲1641-2
【氏名】 大塩 茂夫
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業
株式会社内
【氏名】 木下 秀雄
【特許出願人】
【識別番号】 596148054
【氏名又は名称】 斎藤 秀俊

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穂

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 社団法人日本セラミック協会、1998年年会講演予稿

集 (Annual Meeting of The Ceram

i c S o c i e t y o f J a p a n , 1 9 9 8) 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物単結晶の製造方法及び結晶構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 振発性を有し、且つ、大気中の化合物と反応し酸化物を形成する一種または多種の金属化合物を、気体状媒体でもって放出し、基材上に吹き付けてエピタキシャル成長させることを特徴とする金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項2】 气体状媒体でもって放出する雰囲気が、大気圧雰囲気であることを特徴とする請求項1記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項3】 金属化合物中の金属が、周期表でⅠA、ⅡB、ⅢA、ⅣB、ⅤA、ⅥA及びⅦAから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項4】 金属化合物中の金属が、Zn、Si、Al、Sn及びTiから選ばれる少なくとも1種ことを特徴とする請求項3記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項5】 金属化合物が、アルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシド化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物及びEDTA化合物の中から選ばれる少なくとも1種ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項6】 基材上に成長した酸化物単結晶が、最大径0.01～100μmの角柱であり、長さ／断面の最大径（アスペクト比）が5以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項7】 基材上に成長した複数の酸化物単結晶が、平行に成長していることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項8】 基材上に平行に成長した酸化物単結晶の結晶軸が同一方向であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の金属酸化物単結晶の製造

方法。

【請求項9】 基材上に成長した複数の酸化物単結晶が、 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ の面積当たり $0.01 \sim 1000$ 個成長していることを特徴とする請求項7記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項10】 基材が単結晶基板であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の金属酸化物単結晶の製造方法。

【請求項11】 最大径が $0.01 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の角柱であり、長さ／断面の最大径（アスペクト比）が5以上であり、平行に成長し、且つ結晶軸が同一方向である複数の金属酸化物単結晶からなることを特徴とする構造体。

【請求項12】 酸化物単結晶が、その間を樹脂又は無機物質で埋めることにより固定化されていることを特徴とする請求項11記載の構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物単結晶の新規な製造方法及びその方法により得られた特徴のある構造を有する金属酸化物単結晶からなる構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

金属酸化物単結晶は、コンデンサー、アクチュエーター、光波長変換素子、レーザー発振素子等の電子材料に使用されている。又、最近は、情報通信の流れが、電気信号通信から光ファイバーを主体とした光信号通信に移りつつある。この流れの中で、従来の電気信号通信の場合は、電子の流れを制御できるシリコンの様な半導体を利用して信号の遮断・伝達、即ち電気スイッチ機能を行っていたが、光信号通信の場合は、新たに光を遮断・伝達、即ち光スイッチ機能を持った材料が必要となる。この材料として電気は通さず可視光付近の波長の光を通すことが可能となる金属酸化物単結晶、例えば酸化亜鉛等の金属酸化物単結晶が着目されている。

【0003】

金属酸化物単結晶は、シリコンウェハーに使用されているシリコン単結晶と同

様、一般には溶解した酸化物を極めて遅い速度で結晶を引き上げるCZ法により製造されている。従って、単結晶製造には数週間を要し、非常に高価なものになっている。今後電気信号通信から光信号通信へ移行するに当たって、低成本で製造でき、安価に提供できる金属酸化物単結晶の製造技術が必要となり、要望されているにもかかわらず、現在これを満足する技術が無いのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記の如き状況に鑑み、金属酸化物単結晶を安価に製造できる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、金属酸化物単結晶を安価に製造できる方法について鋭意検討を重ねた結果、CVD法、即ち、揮発性を有し、且つ大気中の化合物、例えば酸素あるいは水分等により分解し、酸化物を形成する金属化合物を原材料として使用し、該金属化合物を揮発し、次いで必要に応じて加熱しつつ、気体状媒体でもって放出、好ましくは大気圧雰囲気下に放出し、必要に応じて加熱された基材に吹き付けることにより、基材表面に金属酸化物がエピタキシャル成長し、金属酸化物単結晶を高速で形成することができることを見出し本発明を完成するに至った。本発明の方法では、例えば酸化アルミ単結晶表面上に酸化亜鉛をエピタキシャル成長させた場合、約6時間で長さ $100\mu m$ の角柱酸化亜鉛の単結晶を製造することができ、非常に生産性の高い方法である。又、本発明の製造方法を実施すると、例えば基板上に比較的高さの揃った細い角柱が森林の如く平行に成長し、且つ、条件によって結晶軸が同一方向である金属酸化物単結晶とできることも見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

一般にCVD法で酸化物単結晶を製造する方法は知られている。しかしながら、通常の方法は真空下で実施する。この場合は、単結晶の製造速度が遅く、本発明の様な森林の如く基板上に比較的高さの揃った角柱が平行に成長し、且つ、条件によっては結晶軸が同一方向である金属酸化物単結晶が得られることは知られ

ていなかった。本発明は、CVD法で大きく減圧にすることなく、特に大気圧雰囲気下で実施することにより、始めてそれが可能となることを見出したものである。

【0007】

即ち、本発明は、揮発性を有し、且つ、大気中の化合物と反応し酸化物を形成する一種または多種の金属化合物を气体状媒体でもって放出し、基材上に吹き付けてエピタキシャル成長させることにより金属酸化物単結晶を製造する方法に関するものである。又、本発明は、好ましくは金属化合物を气体状媒体でもって大気圧雰囲気下放出し、基材上に吹き付けてエピタキシャル成長させることにより金属酸化物単結晶を製造する方法に関するものである。更に、本発明は、最大径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の角柱（例えば4角柱、6角柱等）構造をとり、長さ／断面の最大径（アスペクト比）が5以上であり、平行に成長し、且つ結晶軸が同一方向である金属酸化物単結晶からなる構造体に関するものである。

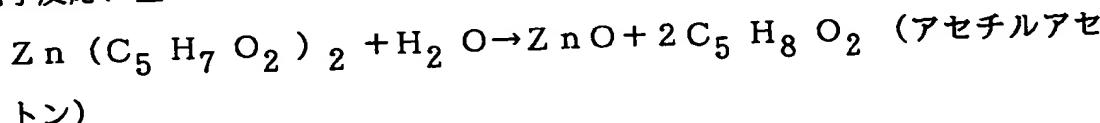
【0008】

以下本発明を詳しく説明する。

まず、本発明で使用する原材料について説明する。

本発明の原材料である金属化合物は、大気中の酸素あるいは水分等と反応し、金属酸化物を形成するものを使用する。

その原理を分かりやすく説明する為に一例を示すと、例えば金属化合物として亜鉛アセチルアセトナートを使用し、例えば 115°C に加熱してそれを揮発させ、窒素ガスを气体状媒体として、 550°C に加熱された酸化アルミ単結晶基板上に吹き付けると基板表面上で大気中の水分と反応して酸化亜鉛が生成し、これが基板上でエピタキシャル成長し酸化亜鉛単結晶を形成する。この反応は、次の様な化学反応に基づいていると推定される。



【0009】

金属化合物中の主たる金属は、基板状にどの様な機能の金属酸化物単結晶を形成させるかによって異なるが、一般に、周期表で IIA、IIB、IIIA、I

IIB、IVA、IVB、VA、VIA及びVIIAよりなる金属とすることが好ましい。具体的な例としては、Zn、Si、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、In、Tl、Zn、Cr、Mn、Mo、W、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、Mg、Ca及びSr等の金属を挙げることができる。これらの中でも、光スイッチ等の電子材料用途を考えた場合、特に、Zn、Si、Al、Sn及びTiの金属が特に好ましい。これらの金属は単独でも使用できるし、又2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0010】

本発明では、上記金属を主体とし、上記以外の金属、例えばアルカリ金属等と組み合わせて使用することもできる。例えば、Ta、Nbとアルカリ金属等を組み合わせて $KTaO_3$ や $NbLiO_3$ の様な複合酸化物を形成させて、酸化物単結晶とすることもできる。

金属化合物としては、それを揮発させ大気に放出した際に、大気中の酸素あるいは水分等と反応して酸化物を形成するものであれば特に限定されないが、その例としては、上述金属のアルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシド化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物及びEDTA（エチレンジアミン四酢酸）化合物等が挙げられる。これらの金属化合物は、単独で使用することもできるし、又、同一の金属であっても複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。

【0011】

気体状媒体は、使用する金属化合物と反応するものでなければ、特に限定はされないが、その例として、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス、炭酸ガス、有機フッ素系ガス、あるいはヘキサン、ヘプタン等の有機物系ガス等が挙げられる。しかしながら、安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。この中でも窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。

本発明の金属酸化物単結晶を形成させる基材は、特に限定されないが、例えば、酸化アルミの様な単結晶板等が使用される。又、通常のセラミック、金属、ガラス、プラスチック等もその表面を配向処理することにより使用することもできる。

【0012】

次に、本発明の金属酸化物単結晶の製造方法について説明する。

本発明は、揮発性を有し、且つ、大気中の化合物と反応して酸化物を形成する一種あるいは多種の金属化合物を、例えば揮発炉で揮発させ、気体状媒体をキャリアガスとして、ノズルあるいはスリットより放出する。次いで基材に吹き付けることによって基材表面に金属酸化物をエピタキシャル成長させて金属酸化物単結晶を製造する。

【0013】

その際、金属化合物は、これを酸素及び水分が存在しないかあるいは極めて少ない状態で揮発する温度あるいはそれ以上に加熱し、更に酸素及び水分が存在しないかあるいは極めて少ない気体状媒体でもって放出する。気体状媒体中の酸素及び水分が存在しないかあるいは極めて少なくするのは、放出する前に、装置内で反応し金属酸化物へ変換し、詰まり等によるトラブルを防止する為である。但し、金属酸化物の酸素あるいは水分との反応速度が極めて遅い場合は、予め、系内に酸素あるいは水分を共存させることもある。

【0014】

放出する気体状媒体を含む金属化合物は、一種であっても良いし、混合物であっても良い。混合して揮発させることもできるが、揮発させたものを混合した後、基材に吹き付けることもできる。

放出する金属化合物の温度は、一般に金属化合物が揮発する温度以上であれば特に限定されないが、一般には100～200℃で実施することが多い。基材温度は、放出された金属化合物が、基材表面上で酸素あるいは水分と反応して金属酸化物を形成する温度であれば特に限定されないが、一般には200～800℃で実施することが多い。

金属化合物の吹き出し口と基材表面の距離は、通常50cm以下で実施する。金属化合物の吹き出し口の形状によても異なるが、50cm以上では金属化合物が有効に金属酸化物単結晶へ変換されず効率が悪くなる傾向がある。

【0015】

金属化合物を放出する雰囲気は、減圧下であっても良いし、常圧下あるいは加

圧下であっても良い。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下で実施すると、酸化物単結晶の成長速度が遅く、生産性に欠け好ましくない。加圧下で実施すると酸化物単結晶の成長速度に関しては問題ないが、加圧する為の設備が必要となり好ましい方向ではない。これに限定される分けではないが、通常0.1～10 atmで実施することが好ましい。しかしながら、一般的には常圧で実施することが最も好ましい。工業的に生産する場合に大型の設備が必要でなく、且つ、金属酸化物単結晶の成長速度も実用化可能の範囲にあるからである。

【0016】

本発明で基材上に成長する金属酸化物単結晶は、一般には角柱に成長することが多い。通常、最大径が0.01～100 μmの角柱（例えば、結晶構造によつて異なることもあるが、金属酸化物が酸化亜鉛の場合は、6角柱、酸化アルミの場合は4角柱あるいは6角柱、酸化チタンの場合は4角柱となることが多い）構造をとり、長さ／断面の最大径（アスペクト比）が5以上、平行に成長し且つ結晶軸が同一方向の（結晶軸方位が揃っている）金属酸化物単結晶、即ち、X線回折法において測定される結晶軸方位のゆらぎが5度、好ましくは1度以内の金属酸化物単結晶となる。

【0017】

又、通常の一般的な方法で製造した場合、平行に成長した複数の金属酸化物単結晶が、 $10 \mu m \times 10 \mu m$ の面積当たり0.01～1000個成長する。その際、例えば、基材温度、原料の過飽和度等を変化させることにより、核成長密度の制御が可能であり、製造条件設定により、金属酸化物単結晶の数、径、長さ等をコントロールすることが出来る。更に詳しく説明すると、基材に成長する金属酸化物単結晶の状態は、主に基材温度と原料の過飽和度で決まる。基材温度は、原料の基材表面拡散距離を決定する因子であるが、この原料の拡散距離で単位面積当たりの結晶の数、即ち、核生成密度が決まる。

【0018】

一般に、基材温度が高いと核生成密度は小さくなり、逆に基材温度が低いと核生成密度は大きくなる。従って、基材温度が高い場合には、基材の単位面積当たりの金属酸化物単結晶の数は小さくなる。又、基材温度が低い場合には、基材の

単位面積当たりの金属酸化物単結晶の数は大きくなる。原料の過飽和度は、結晶晶癖を決定する因子であるが、この結晶晶癖で金属酸化物単結晶の径及び長さ、即ちアスペクト比が決まる。一般に、過飽和度が低いと角柱が上に成長することなく横に成長する方向である為、同一処理時間ではアスペクト比は小さく、又過飽和度が高いと縦（気相方向）に成長しやすく、同一処理時間ではアスペクト比は大きい傾向がある。本発明の金属酸化物単結晶を得る為には、過飽和度は、1%以上であることが好ましい。更に20%以上であることがより好ましい。この時の過飽和度の定義は〔（実際の蒸気圧－平衡蒸気圧）／平衡蒸気圧〕×100である。

【0019】

なお、使用する金属化合物の種類あるいは基材の種類、製造条件によっては、上記の如き、平行に成長した複数の角柱構造の酸化物単結晶のみならず層状の大きな結晶に成長させることもできる。例えば、低い過飽和度且つ高い基材温度では、層状の大きな単結晶に成長させることもできる。

この様にして製造される基材上の金属酸化物単結晶の長さあるいは厚みは、使用する用途によって異なり、いちがいに規定することはできないが、通常、実用面から0.1～1000μmが好ましい。

【0020】

本発明の金属酸化物単結晶の製造方法は、一般に実施されている溶解した酸化物から結晶を引き上げるいわゆるCZ法と比較して比較的短時間で酸化物単結晶が得られるのみならず、CZ法では、溶解する際に容器として使用するルツボから不純物を抱き込む等の理由で高純度の単結晶が得られ難いのに比較して、原料として使用する金属酸化物に高純度のものを使用すれば、純度が非常に高い高純度の酸化物単結晶を製造することができる。

【0021】

本発明で製造される金属酸化物単結晶は、細い角柱からなる空隙のある平行の単結晶の場合は、使用時に変形が起こる恐れがある。即ち物理的応力により、森林中の一部の木がなぎ倒された様な状況になることもある（図4参照）。これを防ぐ為に、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂あるい

はエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂あるいはシアノアクリレートのような瞬間接着剤等で固定することも可能である。あるいは高分子材料のみならずガラス、セラミック等の無機物質を使用し固定することも可能である。

【0022】

本発明で製造される金属酸化物単結晶は、これに限定されるわけでは無いが、例えば、コンデンサー、アクチュエーター、光波長変換素子、レーザー発振素子、光スイッチ、光電送路等に使用することができる。

本発明で使用するCVD装置の一例を図1に概略図で示す。図2~4は本実施例で得られた酸化亜鉛単結晶のSEM写真である。

【0023】

【発明の実施の形態】

次に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】

図1に示すCVD装置の液体窒素を通し、乾燥の気体状媒体導入ライン、揮発槽、加熱配管、スリット状吹き出し口よりなる設備を使用し、揮発槽に亜鉛アセチルアセトネットを仕込んだ。揮発槽を115℃に加熱した。吹き出しスリットの真下に、酸化アルミニウム単結晶を550℃に加熱してセットした。揮発槽に、過飽和度25%となる様に乾燥窒素ガスを導入し、亜鉛アセチルアセトネットを大気圧雰囲気に放出し、酸化アルミニウム単結晶上に吹き付けた。亜鉛アセチルアセトネットは、基材表面上で大気中の水と反応し、基材表面より酸化亜鉛がエピシキシャル成長した。図(写真)2、3は、吹き付け開始から10分、300分後の酸化亜鉛単結晶のSEM写真である。時間によって結晶が成長してゆくのが観察される。図(写真)4は、300分後成長した6角柱の酸化亜鉛単結晶を、意図してなぎ倒したものの観察結果であるが、図(写真)3と合わせて観察すると、これから最大径0.3~0.8μm、長さ約100μm(アスペクト比:125~333)の6角柱が整然と平行に且つ結晶軸が同一方向に一定間隔で基材の表面より成長していることが解る。又、この酸化亜鉛の成長結晶数は、10μm×10μmの面積当たり約150個であった。

【0024】

【発明の効果】

本発明の揮発性を有し、且つ、大気放出後に酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物を、気体状媒体でもって大気圧雰囲気下に放出し、次いで基材に吹き付けることによって基材表面に金属酸化物単結晶の製造方法は、短時間で金属酸化物単結晶を形成させることができ、経済性高く、金属酸化物単結晶を提供することができる。又、角柱の林立した特徴のある金属酸化物単結晶からなる構造体を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明で使用するCVD装置の概略図である。

【図2】

吹き付け開始から10分後の酸化亜鉛単結晶のSEM写真である。

【図3】

吹き付け開始から300分後の酸化亜鉛単結晶のSEM写真である。

【図4】

300分後に成長した6角柱の酸化亜鉛単結晶を意図的になぎ倒したもののSEM写真である。

【書類名】

図面

【図1】

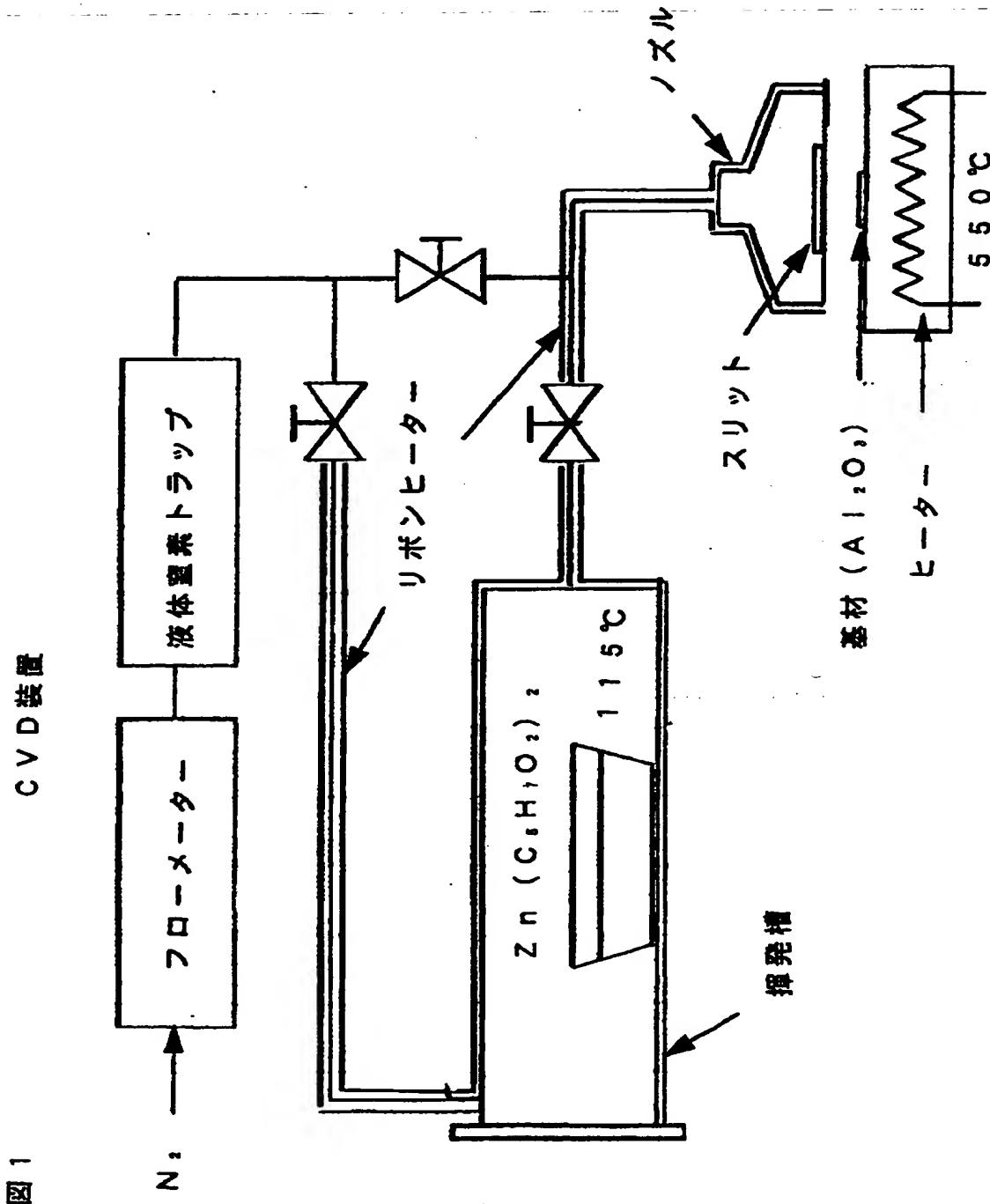
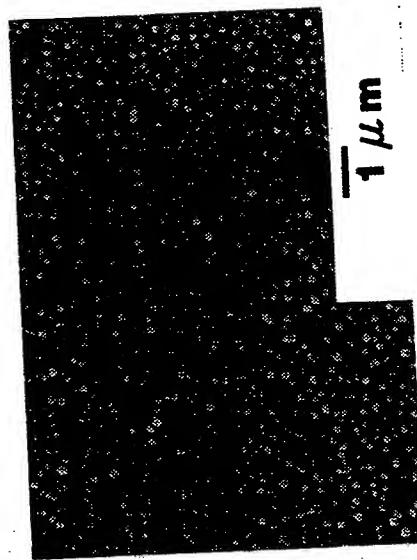
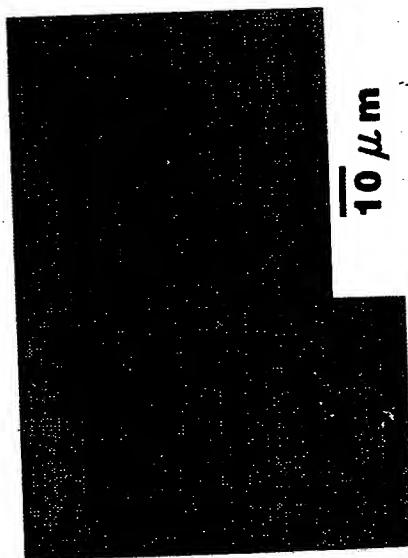
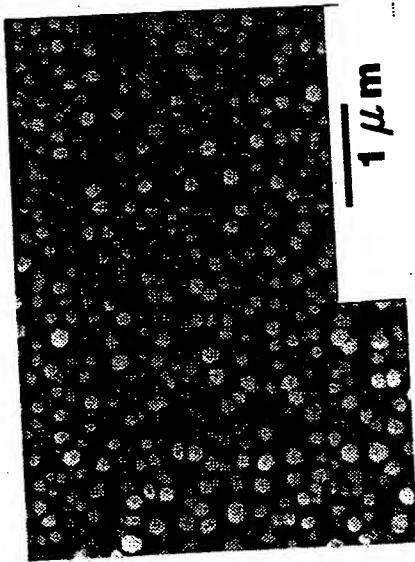
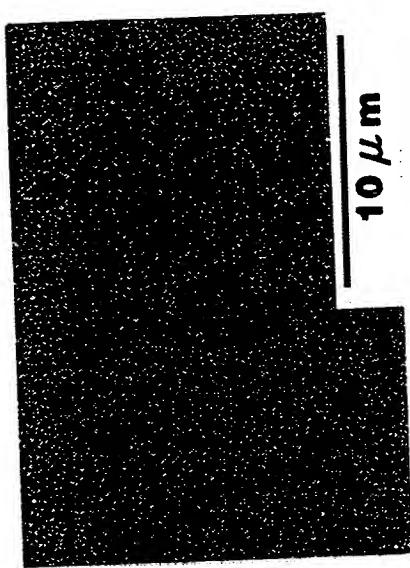


図1

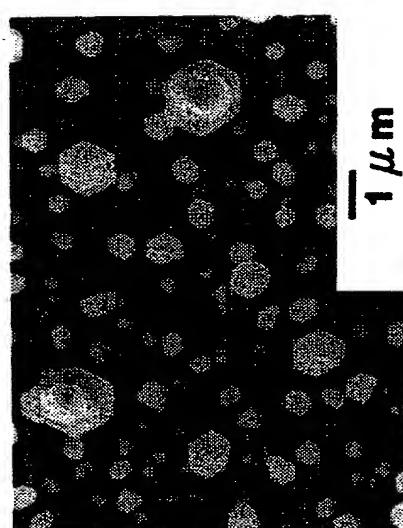
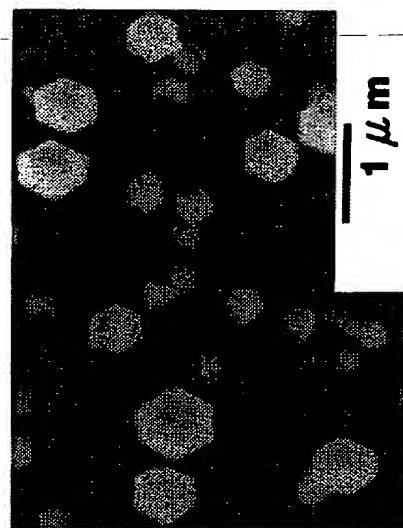
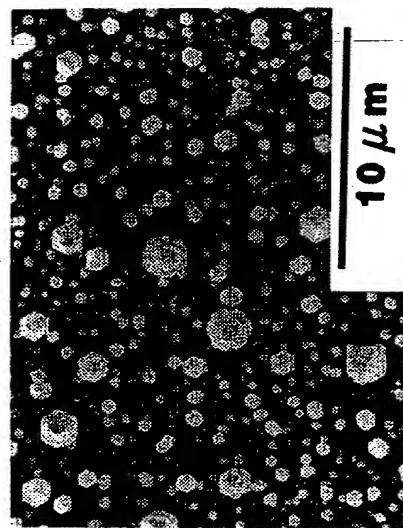
【図2】

表面代用写真



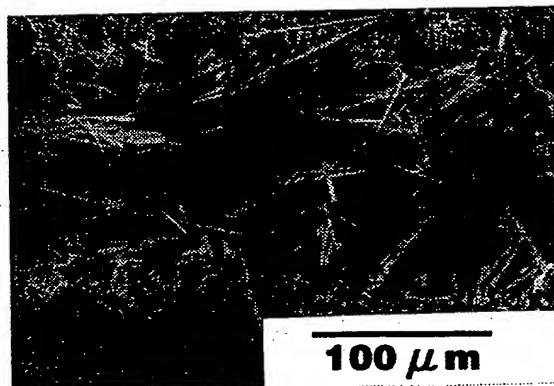
【図3】

顕微鏡写真



【図4】

図面代用写真



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生産性が高い金属酸化物単結晶の製造方法及びこの製造方法により得られる特殊な構造の金属酸化物単結晶からなる構造体を提供する。

【解決手段】 振発性を有し、且つ、大気放出後に酸化物を形成する一種あるいは複数の金属化合物を、気体状媒体でもって大気圧雰囲気下に放出し、次いで基材に吹き付けることによる基材表面に金属酸化物単結晶の製造方法、及びそれにより得られる最大径が $0.01 \sim 100 \mu m$ の角柱であり、長さ／断面の最大径（アスペクト比）が5以上であり、平行に成長し且つ結晶軸が同一方向である複数の金属酸化物単結晶からなる構造体。

【選択図】 なし

- 3B04 マグネシア添加炭化ケイ素焼結体の熱的および機械的特性に与える作製条件の影響
(東工大) ○箱守明・宮崎広行・井関孝善・松尾陽太郎・矢野豊彦……485
- 3B05 アルミニウムをドープした炭化ケイ素の高温変形挙動
(名工大) ○本多沢雄・(科技団) 永野孝幸・金子賢治・若井史博・(日立) 児玉弘則……486
- 3B06 火山灰からの炭化珪素、窒化珪素ウィスカーの合成
(立命館大) ○橋新剛・金子泰成・山本善史……487
- 3B07 パチンコ形炭化ケイ素ウィスカーの合成
(名大) ○徐元善・河本邦仁……488
- 〔高温・構造材料/炭素〕
(10:24) (座長 塩見治久:京工鐵大)
- 3B08 α -SiC(0001) ウェハー表面上へのカーボンナノチューブ膜の作製
(JFCC) ○柴田潤子・楠美智子……489
- 3B09 高ケイ酸ガラスクロス/カーボンウィスカー複合材料
(千葉工大) ○町田洋明・五十嵐香・清水紀夫……490
- 3B10 MoSi₂粒子分散炭素複合材料の耐酸化被膜形成
(山口大) ○戸田繁美・井奥洪二・後藤誠史・(超高温材料研) 山本雅章……491

★★3月31日(火)(C会場)★★

〔その他の材料/微粒子・薄膜〕

(9:00) (座長 須田聖一:都立大)

- 3C01 硝酸アルミニウムを原料とした酸化物薄膜の作製
(長岡技科大) 小出学・○浦勝彦・松下和正……492
- 3C02 ICP フラッシュ蒸着法による応力印加基板上のジルコニア薄膜の配向方位選択性
(東工大) ○佐伯淳・脇谷尚樹・篠崎和夫・水谷惟恭……493
- 3C03 MOCVD 法による Nb ドープ SrTiO₃ 薄膜の合成と結晶性
(東工大) ○永野大介・舟窪浩・桜井修・篠崎和夫・水谷惟恭……494
- 3C04 有機分子集合体を用いた金属薄膜の作成
(名大) ○内田靖司・安藤英起・徐元善・桑原勝美・河本邦仁……495
- 3C05 CVD 法による炭素薄膜の合成とその電気特性
(神奈川工大) 山本修・○花井孝子・笹本忠・(武蔵工大) 鎌木裕・
(北大) 金野英隆・稻垣道夫……496
- (10:00) (座長 篠崎和夫:東工大)
- 3C06 大気圧 CVD 法による ZnO 膜のヘテロエピタキシー
(長岡技科大) ○佐藤実・田中教雄・大塩茂夫・斎藤秀俊……497
- 3C07 酸化亜鉛膜の錯体線エピタキシー
(長岡技科大) ○田中教雄・大塩茂夫・斎藤秀俊・(レーザー応用工学研) 高田佳明……498
- 3C08 TiO₂ステップのフラクタル次元
(長岡技科大) ○砂山英樹・田中教雄・大塩茂夫・斎藤秀俊……499
- 3C09 錯体線エピタキシー法で作製した酸化物膜の成長様式
(長岡技科大) ○若林博幸・田中教雄・大塩茂夫・斎藤秀俊・
(レーザー応用工学研) 高田佳明……500
- (10:48) (座長 斎藤秀俊:長岡技科大)

特平10-134300

1998年年会

Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 1998

講演予稿集

1998年3月29日（日）～31日（火）

千葉工業大学津田沼校舎（習志野市）



社団法人 日本セラミックス協会

大気圧CVDによるZnO膜のヘテロエピタキシー

(長岡技術科学大学) ○佐藤実・田中教雄・大塩茂夫・斎藤秀俊

Epitaxial growth of zinc oxide films by atmospheric chemical vapor deposition
 / ○M.Satoh, N.Tanaka, S.Ohshio, H.Saitoh (Nagaoka University of Technology) / Epitaxial growth of zinc oxide (ZnO) films on a single crystalline (0001) Al_2O_3 substrate was performed by atmospheric chemical vapor deposition. ZnO films grew on the substrate with a growth rate of 1 nm/s. X-ray diffraction analysis revealed that ZnO films preferentially oriented toward [0001] direction. The full width half-maximum value of a rocking curve of the X-ray diffraction was as same as 0.63°. The results of ϕ scan measurement suggested the epitaxial relationship between the film and the substrate of $\text{ZnO}[\bar{1}010](0001)/\text{Al}_2\text{O}_3[\bar{1}2\bar{1}0](0001)$ or $\text{ZnO}[\bar{1}2\bar{1}0](0001)/\text{Al}_2\text{O}_3[\bar{1}010](0001)$.

【緒言】大気圧開放型CVD装置を用いてガラス基板上に $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を原料としてZnOを堆積するとZnOは2nm/sの比較的速い速度で成長する。このとき膜の作製条件によってはZnO結晶は<0001>方向に高配向する。基板にZnOのエピタキシャル成長基板を準備し同様の実験を行えば、比較的高速でZnOがエピタキシャル成長すると予測できる。本研究では、(0001) Al_2O_3 単結晶基板上でZnO膜高速エピタキシャル成長を試みた。

【実験方法】原料錯体として $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を用い、原料気化温度を115°C、N₂キャリヤーガス流量を1.2dm³/minおよびノズル-基板間距離を15mmに設定し、550°Cに加熱した Al_2O_3 (0001)単結晶基板上に10分間ZnO膜の堆積を行った。さらに基板とのエピタキシー関係をX線回折法で調べた。

【実験結果と考察】成長速度1nm/sで膜は Al_2O_3 (0001)単結晶基板上に堆積した。図1にθ-2θ X線回折結果を示す。 Al_2O_3 (0001)単結晶基板上に堆積したZnO膜はc軸配向していることがわかった。このとき、(0002)回折線のロッキングカーブにおける半倍幅は0.63°であった。図2に示すφスキャン法の結果によると、 $\phi=0^\circ$ および 60° のときに試料から得られた(1015)回折は $\phi=31.8^\circ$ および 72.4° で観測された。このことはZnO膜が面内配向していることを示している。さらに、 Al_2O_3 (0001)単結晶基板についても同様に測定したところ、 $\phi=30^\circ$ および 90° で(1129)回折線が得られることから、膜と基板のエピタキシャル方位関係は $\text{ZnO}(0001)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、 $\text{ZnO}[\bar{1}010]/\text{Al}_2\text{O}_3[\bar{1}2\bar{1}0]$ または $\text{ZnO}[\bar{1}2\bar{1}0]/\text{Al}_2\text{O}_3[\bar{1}010]$ となる。ZnO膜が比較的高速で Al_2O_3 (0001)単結晶基板上でエピタキシャル成長していることがわかった。

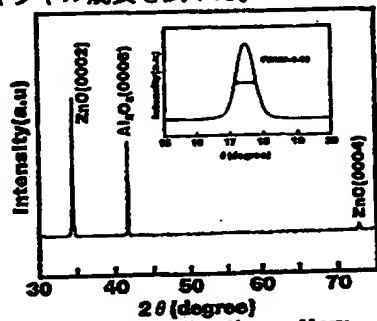


Fig.1 X-ray diffraction pattern of (0002) reflection of ZnO films.

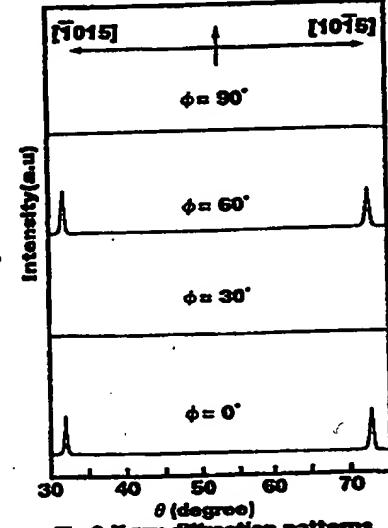


Fig.2 X-ray diffraction patterns of (1015) reflection of ZnO films.

1998年年会講演予稿集

Preprints of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 1998

© 日本セラミックス協会 1998

発行日：1998年3月29日 ISBN 4-931298-22-2 C3058 Y8000E

発行人：会長 曾我直弘

社団法人 日本セラミックス協会

〒169-0073 東京都新宿区百人町2-22-17

電話 03-3362-5231（代）

FAX 03-3362-5714

編集者：日本セラミックス協会行事企画委員会

委員長 阿部 弘

印刷所：小宮山印刷工業株式会社

8T.1350.6T

出願人履歴情報

識別番号 [596148054]

1. 変更年月日 1996年 9月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 新潟県長岡市深沢町1769番地1

氏 名 斎藤 秀俊

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 596148054
 【住所又は居所】 新潟県長岡市深沢町1769番地1
 【氏名又は名称】 斎藤 秀俊

【特許出願人】

【識別番号】 000000033
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068238
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所
 【氏名又は名称】 清水 猛

【代理人】

【識別番号】 100095902
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 穂

【代理人】

【識別番号】 100103436
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル 清栄特許事務所

【氏名又は名称】 武井 英夫

【代理人】

【識別番号】 100108693
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号 虎ノ門産業ビル

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 講演予稿集 1

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成工業株式会社